

文章编号:1001-9014(2005)02-0093-04

氧含量对 VO_{2-x} 晶格特性和结构相变影响的研究

潘梅, 钟红梅, 王少伟, 李志锋, 陈效双, 陆卫

(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要:采用沉淀法制备了氧含量不同的 VO_{2-x} 纳米粉. 对样品进行了差式扫描量热(DSC)、X-射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)的测试,并结合第一性原理的计算结果,具体分析了氧含量对氧化钒纳米粉的晶格特性和结构相变造成的影响:缺氧样品中形成钒填隙,富氧样品中形成氧填隙,两种缺陷分别造成晶胞体积的膨胀;缺陷带来的各向异性造成晶粒形状的改变;同时,不同缺陷态造成的能带中电子状态的改变也可能成为影响氧化钒的结构相变特性的重要因素之一.

关键词:氧化钒纳米粉;晶格特性;相变;化学计量比

中图分类号:TQ174 **文献标识码:**A

INFLUENCE OF OXYGEN CONTENT ON THE PROPERTIES OF CRYSTAL LATTICE AND PHASE TRANSITION IN VO_{2-x} NANOPOWDERS

PAN Mei, ZHONG Hong-Mei, WANG Shao-Wei, LI Zhi-Feng, CHEN Xiao-Shuang, LU Wei

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: VO_{2-x} nanopowders were successfully synthesized with different oxygen content. The effects of oxygen content on the crystal lattice and phase transition properties were obtained from the experiment. Our result shows that vanadium interstitials are formed in oxygen-deficient samples, while oxygen interstitials are formed in the samples with excess oxygen. Both factors result in the expansion of the volume in the crystal unit cell. And the defects induce anisotropy in the lattice, which is observed in the deformation of the crystal grains with different oxygen content. The redistribution of electronic structure in the energy band may be one of the factors that result in the changes of phase transition properties in VO_{2-x} .

Key words: vanadium oxide nanopowders; properties of crystal lattice; phase transition; stoichiometry

引言

VO_2 是一种过渡金属氧化物,在 68°C 附近发生金属-半导体相变,因而在光电开关、数据存储、激光防护和非制冷红外探测器等方面有着重要的应用. 近年来,在理论和实验上都开展了对 VO_2 深入的研究^[1-4].

VO_2 的晶格特性和能带结构受到很多因素的影响,例如掺杂、应力、粒径大小和化学计量比等. 其中化学计量比对其的影响尤为复杂,因为钒的氧化物价态十分丰富,而且晶格中可以产生各种有序或无序的缺陷结构,这些缺陷造成了各种氧

含量不同的化合物,其中在 VO_2 周围就存在一系列用化学式 VO_{2-x} 来表示的化合物. 缺陷的引入改变了 VO_2 的晶格特性和能带结构,从而也会改变其相变性质^[5].

本文用沉淀法制备了具有不同化学计量比的 VO_{2-x} 纳米粉,并对其进行了差式扫描量热(DSC)、X-射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)的测试. DCS 实验观察到具有不同氧化学配比的 VO_{2-x} 体系的相变特性存在明显的改变,表明缺陷态对相变行为的重要影响. XRD 和 TEM 的测试证实了不同缺陷态对晶格结构造成的影响. 利用第一性原理的计算结果对这些基本现象进行了讨论.

收稿日期:2004-04-09,修回日期:2004-09-02

Received date: 2004-04-09, revised date: 2004-09-02

基金项目:国家自然科学基金(10234040)、中科院百人计划(200102)和上海市科技基金(02DJ14066)资助项目.

作者简介:潘梅(1976-),女,吉林白城市人,博士,主要从事低维材料的制备和研究.

1 实验

本文采用的 VO_{2-x} 纳米粉末前驱体是用沉淀法制备的^[6]. 将 6ml 浓盐酸和 1g 盐酸胍的水溶液依次加入含 3.5g V_2O_5 的 20ml 水悬浊液中, 加热搅拌 10min 后得到蓝色透明的 VOCl_2 溶液. 将此溶液慢慢滴入含 4g NH_4HCO_3 的 30ml 水溶液中, 然后再慢慢加入 10ml 乙醇和 15ml 水的混合溶液, 这时开始产生很细的浅紫色粉末状沉淀. 用饱和 NH_4HCO_3 水溶液多次清洗沉淀, 直至不再含有 Cl^- 离子, 再依次用水和乙醇对沉淀进行清洗. 然后将此粉末前驱体置于石英舟中, 在不同流量比的氮气和空气混合气氛下进行热解, 热解温度为 500°C , 时间为 10min.

利用 G. G. Rao 和 P. K. Rao^[7] 提出的化学滴定法对所得的氧化钒纳米粉的组分进行测试. 使用亚铁菲绕啉作为滴定剂, 测定样品中的 V^{3+} 或 V^{5+} 离子的含量, 从而得到 VO_{2-x} 中的 x 值.

在此实验中, 氧化钒样品的组分是通过热解过程中空气/氮气相对流量比来控制的. 当空气相对流量比高于 0.2 时, V_6O_{13} 相开始以一定比例形成于样品中, 从而形成 $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{VO}_2$ 的混合相. 在空气/氮气相对流量比在 0.025 到 0.2 之间时, 随着空气相对流量比的增加, 样品组分的 O/V 比从 1.88 上升到 2.05. 当空气相对流量比低于 0.025 以后, 得到样品的组分不再发生大的变化. 所以, 在我们的实验中, 得到了化学组分比稍偏于 2 的 VO_{2-x} 纳米粉末样品 (其中 $-0.05 \leq x \leq 0.12$).

利用 Perkin Elmer 的 DSC-2C 型差式扫描量热仪对不同氧含量的样品进行热学测试, 气氛为空气, 扫描温度从 20°C 上升到 100°C , 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. 测试结果如图 1 所示.

从图 1 中可以看到, 升温过程中, 不同组分的样品在不同的温度范围内产生一个吸热峰^[5]. 例如, 对于组分为 VO_2 的样品, 在 64.9°C 开始出现吸热峰, 并在 69.2°C 达到极大值, 峰形结束的温度为 76.3°C . 其中, 在样品组分偏离 2 的值依次从 $x = 0.07$ 变到 -0.02 的过程中, 相变峰明显的随着组分的增大, 依次向高温方向移动. 而当组分偏离 2 较大时 ($x = 0.12$, -0.05 和 -0.15), 相变的峰形变得宽而缓, 难以进行常规的定量分析.

为了进一步观察相变峰随着组分的变化, 采用洛仑兹线型对不同组分样品的相变峰进行了拟合. 拟合结果显示, 在样品组分偏离 2 的值从 $x = 0.07$ 变到 -0.02 的过程中, 相变的峰位依次从 62.6°C 变

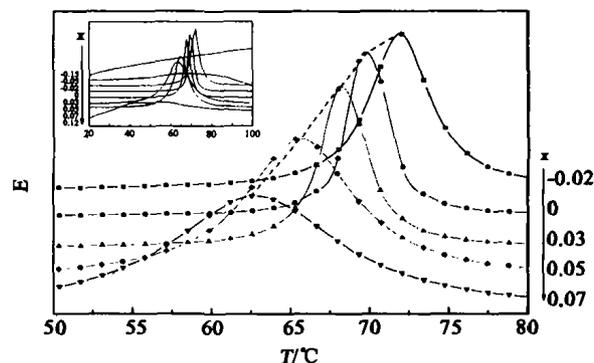


图 1 相变温度附近不同 VO_{2-x} 样品差式扫描量热实验结果 (为了便于观察, 各条曲线之间给出一定的纵坐标位移, 其中从上到下的曲线依次对应 $x = -0.02, 0, 0.03, 0.05$ 和 0.07 的样品, 并以虚线表示出不同样品所对应峰位的移动; 插图为整个扫描温度区间的量热曲线, 从上到下的曲线依次对应 $x = -0.15, -0.05, -0.02, 0, 0.03, 0.05, 0.07$ 和 0.12 的样品)

Fig. 1 DSC results of different VO_{2-x} samples around phase transition temperatures ($x = -0.02, 0, 0.03, 0.05$ and 0.07 , respectively, from above to the bottom), and the inset is the DSC curves over the whole temperature scope, $x = -0.15, -0.05, -0.02, 0, 0.03, 0.05, 0.07$ and 0.12 , respectively, from above to the bottom

到 $65.0, 67.0, 68.9$ 和 71.9°C ; 相变半峰宽依次为 $13.0, 8.3, 3.4, 2.6$ 和 4.6°C . 从量热实验结果可见, 具有精确化学计量比的 VO_2 样品, 相变峰形宽度最窄, 相变过程的温度范围最窄; 缺氧和富氧的样品, 相变峰形都加宽, 相变过程的温度范围变宽. 偏离精确化学计量比越多, 相变峰形曲线越宽. 而相变温度则随氧含量减少而降低.

氧化钒样品相变特性的改变往往是与不同氧含量带来的晶格结构上的变化相关联的. 为了对不同样品晶格结构的变化进行分析, 利用日本理学的 D/max- γA 型旋转靶式 X-射线衍射仪对样品进行 X-射线衍射测试. 将样品分散在乙醇中, 在 JEM-100CX-II 型透射电子显微镜上得到样品的形貌照片.

X-射线衍射结果表明, 这些样品在 300K 时均只显示 VO_2 的特征衍射峰, 没有形成新相, 且都保持 VO_2 的结晶相. 但通过对衍射曲线进一步观察, 可以看到, 虽然我们制备的 VO_{2-x} 纳米粉末样品在 $-0.05 \leq x \leq 0.12$ 的范围内都只显示 VO_2 一种结晶相, 但不同组分样品得到的晶面间距 d 随着样品组分的变化而发生变化. 作为一种简单的近似, 认为单胞体积与 d^3 成正比, 则根据 X-射线衍射结果计算所得的样品单胞体积随组分的变化呈现图 2 中的圆点所示的变化趋势. 图中给出了各组分下晶胞体积相对 VO_2 样品晶胞体积的比值. 可以看到, 当组分

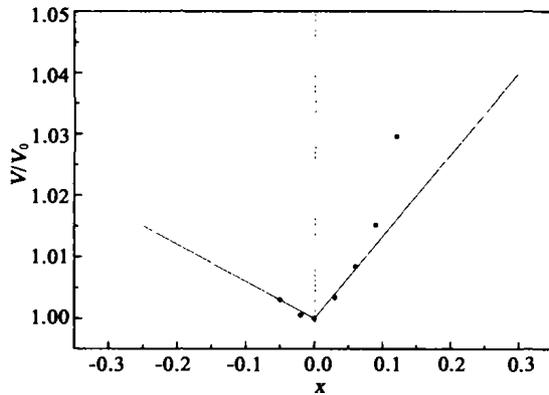


图2 氧含量对单胞体积的影响(横坐标的 x 代表 VO_{2-x} 中的 x , 圆点为实验值, 实线为采用第一性原理的计算值, 虚线表示出缺氧和富氧的分界位置)

Fig.2 The effect of oxygen content on the volume of unit cell (the abscissa represents the x in VO_{2-x} , the dots give the result of experiments and the line is the calculation result of first principle. Dashed line is given to show the separation between oxygen deficiency and excess.)

为化学计量比 VO_2 时, 单胞体积最小. 组分偏离化学计量比, 不论氧含量时偏大还是偏小, 都会使得单胞体积增大^[5]. 而且缺氧一侧的变化率比富氧一侧的要大, 即在缺氧方向, 单胞体积随着组分偏离化学计量比而增大的速率要比富氧方向更快.

氧含量对 VO_{2-x} 晶格特性的影响不仅体现在单胞体积上, 而且在晶粒的形貌上也出现很大的差异. 图3给出了 x 分别为 -0.05 (a)、 0 (b) 和 0.05 (c) 的 VO_{2-x} 纳米粉末样品的透射电镜照片, 分别代表富氧、具有精确化学计量比和缺氧的氧化钒样品, 每种样品中代表晶粒的形态在图中用方框标出. 从图中可以看到, 具有精确化学计量比的 VO_2 样品中, 晶粒呈规则的球形, 直径约为几十个纳米. 小的球形颗粒会聚集成为大的颗粒, 但仍然呈规则球形. 在图3 (b) 中, 我们可以同时看到 VO_2 样品的基本小颗粒

(A)、中等颗粒(B)和大颗粒(C). 而图(a)的 $\text{VO}_{2.05}$ 样品由一些长条状晶体组成, 与图(b)的球形颗粒相比, 可以看到此处的晶粒相对某个晶向出现了各向异性特征. 颗粒大小约为 100×300^2 , 形状趋向于以前报道中的 V_{613} 相的样品. 而在图3 (c) 中的 $\text{VO}_{1.95}$ 样品中, 晶体球形颗粒的形状变得不规则, 趋向于形成椭圆形, 也表现出相对特定晶向的各向异性特征. 基本颗粒较短轴向的直径与图3 (b) 中的接近, 约为几十个纳米^[5].

这些化学剂量比对氧化钒晶粒形状和单胞体积造成的影响与 C. H. Griffiths^[4] 等人曾观察到的现象相似, 认为可能是与不同氧含量造成的缺陷态对晶格的影响相关.

2 讨论

在 XRD 的测试中, 观察到不论缺氧还是富氧, 都使得氧化钒的晶格体积造成膨胀. 同时在 XRD 的实验中, 也确认了在本文涉及的这些样品中都只有一种晶体结构存在, 所以, 可以认为这种晶胞体积的膨胀与缺陷在晶格中的形成直接关联. 在缺氧情况下, 可能形成氧空位或钒填隙两类缺陷, 而氧填隙与钒空位两类缺陷则可造成富氧情况. 为了确认是何种缺陷起主导作用, 利用第一性原理计算方法, 在金红石相 VO_2 单胞的结构基础上, 计算了缺氧时形成氧空位或钒填隙, 以及富氧时形成钒空位或氧填隙时的晶格总能. 结果发现缺氧时形成钒填隙将比形成氧空位总能低 14.5% , 而富氧时产生氧填隙将比产生钒空位总能低 37.1% . 这样, 从理论计算结果可判定缺氧时主导的缺陷是钒填隙, 而富氧时主导的缺陷是氧填隙. 同时, 计算结果还表明由这两种主导的缺陷可导致单胞体积都随着组分偏离化学计量比程度的增大而增大(见图2中的实践), 并呈线性

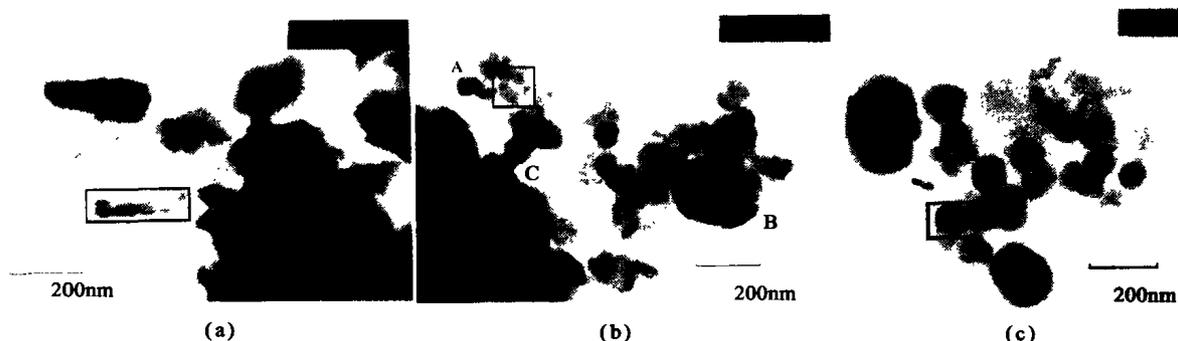


图3 VO_{2-x} 纳米粉的透射电镜照片, $x = -0.05$ (a), 0 (b) 和 0.05 (c)

Fig.3 The TEM photos of VO_{2-x} nanopowders, $x = -0.05$ (a), 0 (b) and 0.05 (c), respectively

增长的关系. 这一计算结果与实验结果很好的相符. 在 x 绝对值较小的范围二者定量上相符很好, 当 x 绝对值较变大时, 实验值大于理论值, 这可能与理论模型过于简化有关. 但从第一性原理直接获得与实验上观测到的结果定量与半定量相吻合的结论表明我们提出的缺陷模型是可信的. 另外, 我们还注意到, 缺氧一侧斜率的绝对值约为 0.13; 与之相比, 富氧方向的直线斜率要小得多, 约为 0.06. 这一差异在 x 绝对值较窄范围内也与实验中的结果在定量上相符.

TEM 的形貌观察得到氧含量对晶胞形态造成的影响, 可以从微观计算的角度得到解释. 由计算得知, 缺氧和富氧的样品中产生的缺陷都使得晶粒具有各向异性特征. 在缺氧的样品中, 如果在一个 VO_2 晶胞内产生一个钒离子填隙, 计算结果表明在晶格常数总体扩大 10.61% 的前提下, c 轴, 即(001) 方向比原长度膨胀 2%. 所以缺氧的样品中观察到在球形对称晶粒基础上沿 c 轴拉长的椭圆形态. 而在富氧的样品中, 如果在一个 VO_2 晶胞内产生一个氧离子填隙, 在晶格常数总体扩大 7.07% 的基础上, c 轴, 即(001) 方向, 仍存在 2% 的膨胀, 而与之垂直的(110) 方向则压缩到原长度的 0.985, 即存在 1.5% 的收缩时总能最低. 所以在富氧的样品中, 观察到晶粒在球形的基础上沿 c 轴拉长, 同时又沿与之垂直的(110) 方向压缩, 就形成了长而窄的长条形态.

不同氧含量带来的缺陷态不仅改变了 VO_{2-x} 样品的晶格常数和形态, 同时也改变了体系的能带结构和电子状态. 对于 VO_2 的相变, 人们已从化学的成键理论给予了很好的解释, 可以认为该相变是由于 O_{2p} 轨道与 V_{3d} 轨道杂化造成的 σ 、 π 、 π^* 、 σ^* 带(按能量由低到高顺序)中的电子状态, 特别是 π^* 带中的电子状态的分布及其在特定因素(如温度、压力等)的影响下所发生的改变而引起的^[8]. 从我们的第一性原理计算结果可知, 由于氧或钒填隙缺陷的引入, 上述能带中的电子状态受到了很强的影响, 如缺氧体系中形成的钒填隙带来多余的局域电子, 导致以 π^* 带为主要特征的能带中的电子数目

增多, 而富氧体系中形成的氧填隙则相当于产生空穴, 造成以 π^* 带为主要特征的能带中的电子数目减少. 这些影响可能是导致如图 1 所示相变行为变化的主要因素之一.

3 结语

实验和理论计算结果证明氧含量在 VO_{2-x} 样品中产生不同的缺陷状态, 从而对其晶格结构造成很大的影响, 进而改变了其相变特性. 其中缺氧的体系中产生钒填隙, 而富氧的体系中生成氧填隙, 两种填隙都造成了晶格的膨胀, 而且在晶格中带来的各向异性改变的晶体颗粒的外观形貌. 晶格微观结构的变化伴随着能带中电子状态的改变, 也明显影响了氧化钒的相变特性.

REFERENCES

- [1] Volker Eyert. The Metal-insulator transitions of VO_2 : a band theoretical approach [J]. *Ann. Phys.*, 2002, **11**: 650—702.
- [2] Guelfucci M F. Electronic calculations on rutile VO_2 by the LMTO-ASA method [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2001, **62**: 1961—1966.
- [3] Lopez R, Boatner L A, Haynes T E. Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of VO_2 precipitates formed in SiO_2 by ion implantation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 3161—3163.
- [4] WANG Hong-Chen, YI Xin-Jian, CHEN Si-Hai, et al. Fabrication of 128-element uncooled VO_x thermal IR detectors [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (王宏臣, 易新建, 陈四海, 等. 128 元非致冷氧化钒红外探测器的制作. *红外与毫米波学报*), 2004, **23**(2): 99—102.
- [5] Griffiths C H, Eastwood H K. Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1974, **45**(5): 2201—2206.
- [6] Zheng Chenmou, Zhang Jieli, Luo Guobin, et al. Preparation of VO_2 powders by thermolysis of precursor at low temperature [J]. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**(11): 3425—3429.
- [7] Rao R R, Rao P K. A new oxidimetric reagent: postassium dichromate in a strong phosphoric acid medium-VI: potentiometric titration of vanadium(III) alone and in mixture with vanadium(IV) [J]. *Talanta*, 1966, **13**: 1335—1340.
- [8] Goodenough John B. The two components of the crystallographic transition in VO_2 [J]. *Journal of Solid Chemistry*, 1971, **3**: 490—500.